



## AUSLEGESCHRIFT 1 132 540

F 29388 IVc/8m

ANMELDETAG: 15. SEPTEMBER 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 5. JULI 1962

GERMANY  
DIV.

1.132.540 Solns. of ice-colour coupling components, which are stable and have good wetting properties, are prep'd. by incorporating besides the normal chemicals mixtures of condensation products of partially hydrolysed proteins, of degree of degradation corresp. to formol no. 7-10, and halides of higher satd. or unsatd. fatty acids, with capillary-active urethanes of general formula:  $R-O-CO-NR^1-X-Y$  (wherein R is 6-13C alkyl;  $R^1$  is 8-9C alkyl, X is 1-3C alkylene; and Y is carboxylic or sulphonic acid group). The mixtures may also contain aliphatic alcohols, such as isopropanol, 2-ethylhexanol, etc. as additional stabilisers. The urethanes are pref. used in amount of 0.3-0.9 parts per part of the protein-fatty acid condensate. 15.9.59. FARBERWERKE HOECHST A.G.

Es ist ferner bereits bekannt, bei der Herstellung von Grundierungslösungen für Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe als Schutzkolloide Kondensationsprodukte von Eiweißhydrolysaten vom Typ der Lysalbin- und Protalbinsäure mit den Chloriden höherer Fettsäuren zu verwenden. Dabei finden als Netzmittel Alkylarylsulfonate sowie oxäthylierte Alkylphenole allein oder in Mischung Verwendung. Bei diesen bekannten Verfahren hat es sich gezeigt, daß, insbesondere wenn aus Gründen der besseren Baderschöpfung die Bäder Salzzusätze enthalten, die Haltbarkeit der Grundierungslösung sehr gering ist und starke Trübungen sowie häufig Ausscheidungen der Kupplungskomponenten auftreten. Hierdurch wird, zumal beim Färben von Wickelkörpern, die Reibechtheit der Färbung und die Durchfärbung ganz erheblich beeinträchtigt.

Es wurde nun gefunden, daß man gute Netzeigenschaften aufweisende Grundierungsbäder von höherer Stabilität erhält, wenn man als Schutzkolloide Kondensationsprodukte aus partiell abgebauten Eiweißstoffen und Halogeniden höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren in Mischung mit kapillaraktiven Urethanen der allgemeinen Formel



in der R einen etwa 6 bis 13 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Alkylrest,  $R'$  einen etwa 8 oder 9 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, X einen niederen Alkylrest mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Y eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe bedeutet, verwendet. Es hat sich außerdem oft als vorteilhaft erwiesen, wäßrige Zubereitungen der beschriebenen Mischungen, die zur Stabilisierung aliphatischer Alkohole, wie z. B. Isopropanol, 2-Äthylhexanol, Butylglykol oder Butyldiglykol enthalten, den Grundierungsbädern zuzusetzen.

## Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Ludwig Orthner, Frankfurt/M.,  
Dr. Karl Horst, Hofheim (Taunus),  
Dr. Alfred Scharf, Frankfurt/M.-Höchst,  
Dr. Werner Kirst, Offenbach/M.,  
Josef Oxé, Frankfurt/M.,  
und Dr. Richard Gross, Frankfurt/M.,  
sind als Erfinder genannt worden

2

kondensiert werden, ist für die zu erzielende Stabilität der Lösungen von Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Herstellung der Kondensationsprodukte eignen sich besonders noch verhältnismäßig hochmolekulare, durch Hydrolyse von Eiweißstoffen erhaltene Eiweißabbauprodukte, deren Peptidbindungen noch weitgehend erhalten sind und deren Abbaugrad einer Formolzahl von etwa 7 bis etwa 10, insbesondere etwa 8, entspricht. Derartige Eiweißabbauprodukte werden beispielsweise erhalten, wenn man Milchsäure-Casein etwa 2 Stunden lang bei etwa 90°C mit der dreifachen Gewichtsmenge etwa 3,2%iger Natronlauge behandelt. An Stelle des Caseins können auch andere Eiweißstoffe, wie Sojaprotein oder Lederabfälle, verwendet werden.

Als Halogenide höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren kommen in erster Linie die Chloride und Bromide von gesättigten bzw. ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit etwa 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Beispielsweise seien genannt: Palmkern- und Kokosfettsäurechlorid.

Die Kondensation der Eiweißabbauprodukte mit den Halogeniden höherer Fettsäuren erfolgt nach



SCIENTIFIC LIBRARY

SEP 10 1962

U. S. PATENT OFFICE

## AUSLEGESCHRIFT 1 132 540

F 29388 IVc/8m

ANMELDETAG: 15. SEPTEMBER 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

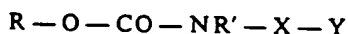
AUSLEGESCHRIFT: 5. JULI 1962

## 1

Bei der bekannten Herstellung von Färbungen wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser durch Kupplung einer aufgetragenen Kupplungskomponente mit einem Diazoniumsalz einer Diazokomponente setzt man der die Kupplungskomponente enthaltenden Grundierungslösung zur Stabilisierung Schutzkolloide, wie Rizinusölsulfonsaures Natrium, Ligninsulfonsaures Natrium oder Sulfitcellulose-lauge, zu. Diese als Schutzkolloide verwendeten Produkte besitzen im allgemeinen nur eine geringe Netzfähigkeit, so daß man in der Praxis den Bädern außerdem Netzmittel zusetzt.

Es ist ferner bereits bekannt, bei der Herstellung von Grundierungslösungen für Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe als Schutzkolloide Kondensationsprodukte von Eiweißhydrolysaten vom Typ der Lysalbin- und Protalbinsäure mit den Chloriden höherer Fettsäuren zu verwenden. Dabei finden als Netzmittel Alkylarylsulfonate sowie oxäthylierte Alkylphenole allein oder in Mischung Verwendung. Bei diesen bekannten Verfahren hat es sich gezeigt, daß, insbesondere wenn aus Gründen der besseren Baderschöpfung die Bäder Salzzusätze enthalten, die Haltbarkeit der Grundierungslösung sehr gering ist und starke Trübungen sowie häufig Ausscheidungen der Kupplungskomponenten auftreten. Hierdurch wird, zumal beim Färben von Wickelkörpern, die Reißbarkeit der Färbung und die Durchfärbung ganz erheblich beeinträchtigt.

Es wurde nun gefunden, daß man gute Netzeigenschaften aufweisende Grundierungsbäder von höherer Stabilität erhält, wenn man als Schutzkolloide Kondensationsprodukte aus partiell abgebauten Eiweißstoffen und Halogeniden höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren in Mischung mit kapillaraktiven Urethanen der allgemeinen Formel



in der R einen etwa 6 bis 13 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, R' einen etwa 8 oder 9 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, X einen niederen Alkylrest mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Y eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe bedeutet, verwendet. Es hat sich außerdem oft als vorteilhaft erwiesen, wäßrige Zubereitungen der beschriebenen Mischungen, die zur Stabilisierung aliphatischer Alkohole, wie z. B. Isopropanol, 2-Äthylhexanol, Butylglykol oder Butyldiglykol enthalten, den Grundierungsbädern zuzusetzen.

Der Abbaugrad der Eiweißstoffe, die mit Fettsäurehalogeniden nach an sich bekannten Verfahren

## Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Ludwig Orthner, Frankfurt/M.,  
Dr. Karl Horst, Hofheim (Taunus),  
Dr. Alfred Scharf, Frankfurt/M.-Höchst,  
Dr. Werner Kirst, Offenbach/M.,  
Josef Oxé, Frankfurt/M.,  
und Dr. Richard Gross, Frankfurt/M.,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

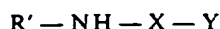
kondensiert werden, ist für die zu erzielende Stabilität der Lösungen von Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe von ausschlaggebender Bedeutung. Für die Herstellung der Kondensationsprodukte eignen sich besonders noch verhältnismäßig hochmolekulare, durch Hydrolyse von Eiweißstoffen erhaltene Eiweißabbauprodukte, deren Peptidbindungen noch weitgehend erhalten sind und deren Abbaugrad einer Formolzahl von etwa 7 bis etwa 10, insbesondere etwa 8, entspricht. Derartige Eiweißabbauprodukte werden beispielsweise erhalten, wenn man Milchsäure-Casein etwa 2 Stunden lang bei etwa 90°C mit der dreifachen Gewichtsmenge etwa 3,2%iger Natronlauge behandelt. An Stelle des Caseins können auch andere Eiweißstoffe, wie Sojaprotein oder Lederabfälle, verwendet werden.

Als Halogenide höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren kommen in erster Linie die Chloride und Bromide von gesättigten bzw. ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit etwa 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Beispielsweise seien genannt: Palmkern- und Kokosfettsäurechlorid.

Die Kondensation der Eiweißabbauprodukte mit den Halogeniden höherer Fettsäuren erfolgt nach bekannten Verfahren im Sinne der Schotten-Baumannschen Reaktion. Dabei werden im allgemeinen

auf 1 Gewichtsteil des Eiweißabbauproduktes etwa 0,1 bis etwa 0,5, insbesondere etwa 0,2 bis 0,3 Gewichtsteile des Fettsäurehalogenids verwendet.

Die kapillaraktiven Urethane können nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 1 097 431 hergestellt werden. Dabei werden sekundäre Amine der allgemeinen Formel



in der R', X und Y die vorstehend angegebene Bedeutung haben, in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart von säurebindenden Mitteln mit Chlorkohlensäureestern der allgemeinen Formel



in der R die oben angegebene Bedeutung besitzt, bei Temperaturen von 0 bis 120°C umgesetzt. Die kapillaraktiven Urethane kommen vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere Alkali- oder Ammoniumsalze, zur Anwendung. Als besonders geeignetes kapillaraktives Urethan hat sich ein Kondensationsprodukt aus 2-Äthylhexylchlorkohlensäureester und 2-Äthylhexyltaurinnatrium erwiesen.

In den erfindungsgemäß verwendeten Mischungen kommen die kapillaraktiven Urethane vorzugsweise in Mengen von etwa 0,3 bis etwa 0,9 Gewichtsteilen auf 1 Gewichtsteil des Eiweißfettsäurekondensationsproduktes zur Anwendung.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen aus den Kondensationsprodukten der partiell abgebauten Eiweißstoffe mit Fettsäurehalogeniden und den kapillaraktiven Urethanen werden im allgemeinen in Mengen von etwa 0,5 bis 3 g/l den Grundierungsbädern zugesetzt. Die Zusätze können jedoch je nach Art des Färbeverfahrens die angegebenen Mengen noch etwas überschreiten oder unter Umständen auch geringer gehalten werden.

Die den wäßrigen Zubereitungen der erfindungsgemäß verwendeten Mischungen zum Zwecke der Stabilisierung gegebenenfalls zuzusetzenden aliphatischen Alkohole kommen in Mengen bis zu etwa 10% der wäßrigen Zubereitungen zum Einsatz.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen bereiteten Bäder können neben den zur Herstellung von Grundierungsbädern gebräuchlichen Chemikalien ferner noch Sequestrierungsmitteln, wie äthylendiamin-tetraessigsäures Natrium, sowie Lösungsmittel, insbesondere niedere aliphatische Alkohole, enthalten. Die so erhaltenen Bäder zeichnen sich durch gute Netzeigenschaften aus, die es erlauben, mit nicht abgekochter Ware in die Grundierungsbäder einzugehen, ohne daß Netzfehler auftreten. Bei Verwendung dicht geschlagener Ware wird die Durchfärbung begünstigt. Ein weiterer Vorteil der mit den erfindungsgemäßen Mischungen hergestellten Bäder ist auch, daß bei kontinuierlicher Arbeitsweise, bei der die mit den Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe präparierte Ware vor der Entwicklung mit der Diazokomponente zwischengetrocknet wird, die Wiederbenetzung der getrockneten Ware im Entwicklungsbad sehr rasch verläuft.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der beschriebenen Mischungen werden wesentlich haltbarere Grundierungsbäder erhalten als nach den bisher bekannten Verfahren unter Verwendung der gebräuchlichen Schutzkolloide und Netzmittel. Der Einsatz dieser Mischungen ist von besonderem Vorteil, wenn den Grundierungsbädern

aus Gründen der besseren Ausnutzung Salze zugesetzt werden.

Es ist überraschend, daß mit den erfindungsgemäß verwendeten Mischungen eine bessere schuttkolloidale Wirkung in Lösungen von Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe erzielt wird als mit den bekannten, sehr ähnlich zusammengesetzten Mischungen von beispielsweise Kondensationsprodukten aus Eiweißspaltprodukten vom Typ der Lysalbin- und Protalbinsäure mit den Chloriden höherer Fettsäuren. Bemerkenswert ist ferner, daß die Herstellung von Bädern der Kupplungskomponenten wesentlich erleichtert wird, wenn die Natriumsalze der Kupplungskomponenten in heißen Lösungen der erfindungsgemäßen Mischungen aufgelöst werden.

In den nachfolgenden Beispielen werden die nach dem neuen Verfahren hergestellten Grundierungslösungen den nach bekannten Verfahren unter Verwendung üblicher Schutzkolloide und Netzmittel hergestellten Lösungen gegenübergestellt.

Es bedeutet in den folgenden Ausführungsbeispielen:

#### Schutzkolloid A:

Ein Schutzkolloid gemäß der vorliegenden Erfindung, zu dessen Herstellung 1 Gewichtsteil Milchsäurecasein mit 2,9 Teilen 3,2%iger Natronlauge während 2 Stunden bei 90°C hydrolysiert wird. Das erhaltene Eiweißabbauprodukt, das eine Formolzahl von 8,2 aufweist, wird mit 0,23 Teilen Palmkernfettsäurechlorid nach Schotten-Baumann bei dauernd alkalischer Reaktion durch Zugabe von Natronlauge kondensiert.

#### Schutzkolloid B:

Ein Kondensationsprodukt aus Ölsäurechlorid und Eiweißspaltprodukten vom Typ der Lysalbin- und Protalbinsäure, die durch Abbau von 200 Gewichtsteilen Chromlederfalszpänen mit 14 Gewichtsteilen Kalk durch 2- bis 3stündiges Erhitzen auf 110 bis 115°C hergestellt wurden und die eine Formolzahl von 16 bis 18 aufwiesen (vgl. „Synthetic Detergents“ von McCutcheon [1950], S. 208).

#### Schutzkolloid C:

Reine Sulfitcellulosealauge (ligninsulfosaures Natrium).

#### Netzmittel U:

Ein Netzmittel gemäß der vorliegenden Erfindung, das durch Kondensation von 1 Mol 2-Äthylhexylchlorkohlensäureester und 1 Mol 2-Äthylhexyltaurinnatrium erhalten wird.

#### Netzmittel V:

Tetrapropylbenzolsulfonat.

#### Netzmittel W:

Dodecylphenylsulfonat.

#### Netzmittel X:

Alkylmonosulfonat mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen.

#### Netzmittel Y:

Dibutyl-naphthalinsulfonat.

#### Netzmittel Z:

Ein Gemisch aus 85% Dodecylphenylsulfonat und 15% oxäthyltem Alkylphenol.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wurden die Schutzkolloide in jeweils gleichen Mengen, und zwar von 0,5 g/l eingesetzt. Die Menge des jeweils verwendeten Netzmittels wurde in Abhängigkeit von der Netzwirkung der einzelnen Mittel festgelegt. Die Konzentration des entsprechenden Netzmittels in den Lösungen wurde so gewählt, daß die Lösung eine Netzzeit von 100 Sekunden besitzt.

## Beispiel 1

1,75 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin wurden in 3,5 ccm Äthylalkohol, 0,9 ccm Natronlauge von 38° Bé, 2 ccm warmem Wasser und 0,9 ccm Formaldehyd (33%/ig) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde in etwa 700 ccm Wasser von 35°C, dem 0,5 g des Schutzkolloids A, 4 ccm Natronlauge von 38° Bé, 20 g Kochsalz (gelöst in 100 ccm Wasser) und eines der genannten Netzmittel zugegeben wurde, eingerührt und dann auf 1 l eingestellt.

Die verwendeten Netzmittel, deren Anwendungskonzentrationen und die Beständigkeit der jeweiligen Bäder sind der Tabelle I zu entnehmen.

Bei sonst gleichen Bedingungen wurden Lösungen unter Verwendung des Schutzkolloids B hergestellt und auf ihre Haltbarkeit geprüft. Die Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle I  
(Schutzkolloid A)

Netzmittel	Lösung ist trüb nach	Lösung ist ausgefallen nach
0,2 g/l U	5 Tagen	6 Tagen
0,3 g/l V	1 1/2 Tagen	2 Tagen
0,4 g/l W	1 1/2 Tagen	2 1/2 Tagen
0,5 g/l X	3 1/2 Tagen	4 Tagen
1,0 g/l Y	1 Tag	2 Tagen
0,7 g/l Z	30 Minuten	1 Tag

Tabelle II  
(Schutzkolloid B)

Netzmittel	Lösung ist trüb nach	Lösung ist ausgefallen nach
0,2 g/l U	1 1/2 Tagen	2 Tagen
0,3 g/l V	1 Tag	1 Tag
0,4 g/l W	1 Tag	1 Tag
0,5 g/l X	1 1/2 Tagen	1 1/2 Tagen
1,0 g/l Y	10 Stunden	1 Tag
0,7 g/l Z	1/2 Stunde	1/2 Tag

## Beispiel 2

1,75 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol wurden in 3 ccm Äthylalkohol, 0,6 ccm Natronlauge von 38° Bé, 1,5 ccm warmem Wasser und 0,6 ccm Formaldehydlösung (33%/ig) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde in etwa 700 ccm Wasser von 35°C, dem 0,5 g Schutzkolloid A, 10 ccm Natronlauge (38° Bé), 20 g Kochsalz (gelöst in 100 ccm Wasser) und eines der genannten Netzmittel zugegeben wurde, eingerührt und dann auf 1 l eingestellt.

Die verwendeten Netzmittel, deren Anwendungskonzentrationen und die Beständigkeit der Bäder sind der Tabelle III zu entnehmen.

Bei sonst gleichen Bedingungen wurden Lösungen unter Verwendung des Schutzkolloids B hergestellt und auf ihre Haltbarkeit geprüft. Die Werte sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle III  
(Schutzkolloid A)

Netzmittel	Lösung ist trüb nach	Lösung ist ausgefallen nach
0,2 g/l U	4 1/2 Tagen	5 1/2 Tagen
0,3 g/l V	2 Tagen	2 1/2 Tagen
0,4 g/l W	2 Tagen	2 1/2 Tagen
0,5 g/l X	2 1/2 Tagen	3 Tagen
1,0 g/l Y	2 1/2 Tagen	3 1/2 Tagen
0,7 g/l Z	1 Stunde	1 Tag

Tabelle IV  
(Schutzkolloid B)

Netzmittel	Lösung ist trüb nach	Lösung ist ausgefallen nach
0,2 g/l U	2 1/2 Tagen	3 1/2 Tagen
0,3 g/l V	2 Tagen	2 1/2 Tagen
0,4 g/l W	7 Stunden	1 Tag
0,5 g/l X	7 Stunden	1 Tag
1,0 g/l Y	1 1/2 Tagen	2 1/2 Tagen
0,7 g/l Z	1 Stunde	5 Stunden

## Beispiel 3

2,5 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2,4-methoxy-5-chlorbenzol wurden in 7,5 ccm Äthylalkohol, 1,2 ccm Natronlauge (38° Bé), 2,5 ccm Wasser von 35°C und 1,2 ccm Formaldehydlösung (33%/ig) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde in etwa 600 ccm Wasser von 35°C, dem 0,5 g Schutzkolloid A und 0,2 g Netzmittel U, 10 ccm Natronlauge (38° Bé) und 20 g Kochsalz (gelöst in 100 ccm Wasser) zugegeben wurde, eingerührt und dann auf 1 l eingestellt. Es entsteht eine klare, rote Lösung, die nach 2 1/2 Tagen noch klar ist.

Nachstehende Tabelle V zeigt zum Vergleich die Beständigkeit der Lösungen bei Verwendung anderer Hilfsmittel an Stelle der erfindungsgemäßen Mischung aus Schutzkolloid A und Netzmittel U.

Tabelle V

Schutzkolloid	Netzmittel	Lösung ist trüb nach	Lösung ist ausgefallen nach
0,5 g/l A	0,2 g/l U	3 Tagen	4 Tagen
0,5 g/l B	0,2 g/l U	15 Stunden	1 Tag
0,5 g/l B	1 g/l Y	6 Stunden	7 Stunden
0,5 g/l B	0,6 g/l Z	7 Stunden	15 Stunden
2 g/l C	1 g/l Y	2 Stunden	12 Stunden

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung gut netzfähiger beständiger Lösungen von Kupplungskomponenten der Eisfarbenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen neben den üblichen Chemikalien

Mischungen von Kondensationsprodukten aus partiell hydrolysierten Eiweißstoffen, deren Abbau-grad einer Formolzahl von etwa 7 bis etwa 10 entspricht, und Halogeniden höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren mit kapillaraktiven 5 Urethanen der allgemeinen Formel



in der R einen 6 bis 13 Kohlenstoffatome ent-

haltenden Alkylrest, R' einen etwa 8 oder 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest, X einen niederen Alkylrest mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Y eine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe bedeutet, einverleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen der im Anspruch 1 beschriebenen Mischungen verwendet, die zusätzlich aliphatische Alkohole enthalten.